



University of Groningen

## Optical dephasing in doped solids

Molenkamp, Laurens Wigbolt

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

### *Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

### *Publication date:*

1985

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

### *Citation for published version (APA):*

Molenkamp, L. W. (1985). Optical dephasing in doped solids. s.n.

### **Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

### **Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## Samenvatting

In de afgelopen jaren is er in onze werkgroep onderzoek gedaan naar de relaxatie- en defaseringsverschijnselen, die optreden na optische excitatie van onzuiverheden in vaste stoffen. Om dit soort studies mogelijk te maken, werd door verschillende generaties promovendi een aantal meettechnieken ontwikkeld, zowel in het frequentie- ("hole-burning", "free induction decay") als in het tijdsdomein (verschillende soorten foton echo's). Foton-echo experimenten, en dan vooral die met ps tijdsresolutie, leverden de meest gedetailleerde en betrouwbare informatie op. Helaas zijn echter de meeste ps foton echo metingen experimenteel nogal lastig en ingewikkeld, omdat gebruik moet worden gemaakt van versterkte laser pulsen.

Een aantal jaren geleden werd een aanzienlijk vereenvoudigde foton echo techniek bij toeval gevonden. Het bleek dat onder bepaalde omstandigheden (nl. de aanwezigheid van een "bottleneck" in de optische pomp cyclus van de bestudeerde onzuiverheid) foton echo's konden worden opgewekt met onversterkte lichtpulsen die direkt uit een veel gebruikt type ps laser komen.

Het doel van mijn promotie onderzoek was in de eerste plaats te bekijken hoe algemeen toepasbaar deze zgn. geaccumuleerde foton echo methode is. Bovendien wilden we proberen sluitende bewijzen te vinden voor de geldigheid van een door onze werkgroep ontwikkelde theorie over optische defasering. Tenslotte wilden we ons onderzoeksterrein uitbreiden van de moleculaire mengkristallen die we van oudsher bestudeerden, naar amorfe en anorganische systemen.

In het tweede hoofdstuk van dit proefschrift staat beschreven wat voor grootheden ons interesseren, hoe onze meetmethode werkt en wat er voor theorieën bestaan op het gebied van optische defasering.

Hoofdstuk 3 behandelt de experimentele aspecten van het onderzoek. Aan de orde komen o.a. de laser-opstelling, randelektronika en computerverwerking en de manieren waarop we aan onze "samples" gekomen zijn.

Het volgende hoofdstuk beschrijft de resultaten van geaccumuleerde foton echo metingen aan het moleculaire mengkristal xanthion in xanthon. Xanthion, een aromatisch thioketon, vertoont een sterke "intersystem crossing" na excitatie van een aangeslagen singlet nivo. We gebruiken de geaccumuleerde foton echo om te meten hoe snel dit proces zich afspeelt. Uit temperatuur afhankelijke echo metingen kunnen we afleiden hoe de defasering van de bestudeerde singlet overgang verloopt. Bovendien vinden

we uit het verloop van de intensiteit van de triplet-triplet excitatie overdracht van de toestandsabsorptie vanuit de "bleached" toestand kan zijn die de toepasbaarheid van deze methode.

In hoofdstuk 5 bekijken we de overgang van pentaceen in een singlet-triplet overgang. Doordat deze site geen centrum van symmetrie heeft, kan de "bleached" band van deze lijn ook één-quantum overgangen bevatten. (In een centrosymmetrische omgeving, zoals in mengkristallen, zijn alleen overgangen met een even aantal libronische quanta toegestaan). We denken dat deze libraties van het pentaceen molekulen de overgangskosten (in termen van tijd en energie) van de libraties van de pentaceen molekulen (uitdrukkingen voor de optische overgangskosten) direkt vergelijken met het experimenteel verkortingsfactor van de levensduur van de pentaceen molekulen. Aanmerking nemen, we tot 20 K de levensduur van de pentaceen molekulen.

In hoofdstuk 6 verlaten we de kristallen. We bestuderen hier de overgang van de pentaceen molekulen in amorfe PMMA. Dit doen we op twee manieren: met een foton echo, en met een "niet-foton echo" methode. De laatste techniek wordt informatie over de overgangskosten van het branden van een "gaatje" in de pentaceen molekulen (verbreed is) met een nauwbandige methode. De breedte van dat gaatje niet wordt bepaald, maar door spectrale diffusie ten opzichte van de pentaceen molekulen in de PMMA-matrix. Op theoretische basis kan de activering van de defasering zoa- als de overgangskosten, begrepen kan worden door de overgangskosten tussen het aangeslagen pentaceen molekulen in de matrix. Een interessant uitzicht is dat pentaceen molekulen moment bezitten door een zgn. "niet-foton echo" methode.

Hoofdstuk 7 behandelt de overgang van de pentaceen molekulen gebonden zijn aan een stikstof atoom in GaP. Hier blijkt de defasering t

we uit het verloop van de intensiteit van het echo signaal, dat in dit systeem triplet-triplet excitatie overdracht voorkomt. Tenslotte blijkt dat aangeslagen toestandsabsorptie vanuit de "bottleneck", het triplet nivo, een komplikatie kan zijn die de toepasbaarheid van geaccumuleerde foton echo methode beperkt.

In hoofdstuk 5 bekijken we de optische defasering van de  $S_1$  oorsprongs-overgang van pentaceen in een asymmetrische "site" in kristallijn benzoëzuur. Doordat deze site geen centrum van symmetrie bevat, zijn in de "phonon side band" van deze lijn ook één-quantum libronische overgangen waarneembaar. (In een centrosymmetrische omgeving, zoals die meestal voorkomt in moleculaire mengkristallen, zijn alleen overgangen tussen toestanden met een verschil van een even aantal libronische quanta toegestaan). Dit is interessant omdat we denken dat deze libraties van het gastmolekuul de optische defasering veroorzaken. In het onderhavige systeem kunnen we direkt die parameters (levensduur en energie) van de libraties meten die voorkomen in theoretische uitdrukkingen voor de optische defasering, en dus de theoretische voorspelling direkt vergelijken met het experimenteel gevonden gedrag. Het blijkt dat, als we de verkorting van de levensduur van de libratie bij hogere temperaturen in aanmerking nemen, we tot 20 K de optische defasering exakt kunnen verklaren.

In hoofdstuk 6 verlaten we de vertrouwde omgeving van moleculaire kristallen. We bestuderen hier de optische defasering van pentaceen, opgelost in amorf PMMA. Dit doen we op twee manieren, nl. met de geaccumuleerde foton echo, en met een "niet-fotochemische hole-burning" methode. Bij deze laatste techniek wordt informatie over de optische defasering verkregen door het branden van een "gaatje" in het absorptie spectrum (dat sterk inhomogeen verbreed is) met een nauwbandige laser. Onze metingen laten echter zien dat de breedte van dat gaatje niet wordt veroorzaakt door de optische defasering, maar door spectrale diffusie ten gevolge van langzame relaxatieverschijnselen in de PMMA-matrix. Op theoretisch gebied laten we zien dat de thermische activering van de defasering zoals we die met de geaccumuleerde foton echo maten, begrepen kan worden door een elektrostatische koppeling aan te nemen tussen het aangeslagen pentaceen molekuul en positioneel metastabiele groepen in de matrix. Een interessant uitvloeisel van onze theorie is dat we aannemelijk maken dat pentaceen molekulen in een amorfe matrix een permanent dipool moment bezitten door een zgn. "static solvent Stark-effect".

Hoofdstuk 7 behandelt de optische defasering van excitonen die gebonden zijn aan een stikstof onzuiverheid in de kristallijne halfgeleider GaP. Hier blijkt de defasering te worden veroorzaakt door fonon strooiing

naar nabij gelegen elektronische toestanden. Bovendien volgt uit een vergelijking van de temperatuurafhankelijkheid van de intensiteiten van geaccumuleerde foton echo en luminescentie, dat zelfs in zeer verdunde systemen nog tunneling van het exciton tussen verschillende stikstof "sites" optreedt.

Tenslotte zetten we in hoofdstuk 8 de gevonden voor- en nadelen van de geaccumuleerde foton echo techniek op een rijtje. Ook stellen we een manier voor om de methode nog gevoeliger te maken en behandelen we een aantal technieken die het mogelijk moeten maken onzettijdsresolutie nog verder te verhogen.

15518  
1981